

ÜBER DIE GASCHROMATOGRAPHISCHE TRENNUNG VON ORGANISCHEN SULFIDEN

JAROMÍR PETRÁNEK*

Forschungsinstitut für Organische Synthesen, Pardubice-Rybitví (Tschechoslowakei)

(Eingegangen den 17. Juli 1960)

Im Zusammenhang mit den Studien über die Identifizierungsmöglichkeiten organischer Thioäther¹ befassten wir uns mit der Analyse dieser Stoffe in Gemischen. Wir lösten dieses Problem mit Hilfe der Papierchromatographie² der Thioäther nach vorheriger Überführung in geeignete nichtflüchtige Derivate (S,S-Dialkyl-N-p-nitrobenzolsulfonylsulfilimine)³. Auf diese Weise erzielten wir eine gute Trennung der homologen Sulfide, die Isomere und Metamere konnten jedoch nicht getrennt werden. Da die Sulfide flüchtige Verbindungen sind, bot sich die Möglichkeit an, ihre Trennung durch die Gas-Flüssigkeit Chromatographie zu schaffen. Durch diese Methodik wurden bereits einige niedrig siedende Sulfide getrennt⁴⁻⁶. In unserer Arbeit wird die Trennung und Identifizierung von Dialkylsulfiden mit Alkylen C₁ bis C₄ und von Alkylbenzylsulfiden C₁ bis C₄ beschrieben.

EXPERIMENTELLER TEIL

Apparatur

Unsere Versuche führten wir mit einer selbstgebauten Apparatur durch. Die U-förmige Kolonne aus Glas von der Gesamtlänge 125 cm und Innendurchmesser von 4 mm wurde mit 20 Gew. % der betreffenden stationären Phase auf Kieselgur (50-60 Maschen) gefüllt. Die Detektion der Stoffe wurde nach ihrer Verbrennung und Konversion des entstandenen Wassers auf Wasserstoff⁷ durch thermische Leitfähigkeit ermittelt. Die Verbrennung erfolgte in einem an die Kolonne anschließenden Quarzrohr (30 × 0.8 cm) auf einer Schicht von CuO (9 cm) und Co₃O₄ (3 cm) bei 700-750°. Das Quarzrohr enthielt weiter eine 4 cm Schicht von Silberwolle zur Absorption der Schwefeloxycide (450-550°) und eine 14 cm Schicht von Fe-Spänen (1-1.5 mm) auf der bei 450-550° Wasser zu Wasserstoff reduziert wurde. CO₂ wurde im anschließenden Röhrchen durch Natronasbest absorbiert. Der resultierende Wasserstoff wurde durch die Leitfähigkeitszelle bei Zimmertemperatur entdeckt.

Als Trägergas wurde Stickstoff benutzt. Die Elutionskurven wurden mit einem 5 mV-Kompensationsschreiber EPP 09 (MAW Magdeburg) registriert.

* Neue Anschrift: Institut für makromolekulare Chemie, Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, Prag, Tschechoslowakei.

Stationäre Phasen

Siliconöl: Methylphenylsiliconöl wurde durch Molekulardestillation fraktioniert und die Fraktion $245-275^{\circ}/5 \cdot 10^{-5}$ mm Hg angewendet. 5;6- und 7;8-Benzochinoline wurden aus β - bzw. α -Naphthylamin durch die Skraupsche Synthese dargestellt⁸ und durch die Adsorptionschromatographie auf Al_2O_3 gereinigt. 5;6-Benzochinolin schmolz bei $90-91^{\circ}$ (Sdp. 359°), der Schmelzpunkt des 7;8-Derivats lag bei $48.5-49.5^{\circ}$ (Sdp. 351°). Die Darstellung von 2,4-Dimethyl-7;8-benzochinolin erfolgte durch Kondensation von α -Naphthylamin mit Acetylaceton⁹. Schmp. 49.5° . Phenanthren reinst. Schmp. 99° , Sdp. 340° .

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Da die organischen Sulfide Verbindungen von nichtpolarem Charakter sind, wählten wir als stationäre Phase nichtpolares Siliconöl. Diese Trennflüssigkeit ermöglicht eine gute Trennung von homologen Reihen der Dialkyl- und Alkylbenzyl-sulfide und zwar ihren Siedepunkten nach. Eine Ausnahme bildete nur Diisopropylsulfid, das gemeinsam mit Methyl-*sec.*-butylsulfid eluiert wurde, trotzdem der Siedepunkt des letztgenannten Thiöäther um 7° niedriger liegt. Wie es auch bei anderen homologen Reihen der Fall ist, besteht in den homologen Reihen von Dialkyl- und Alkylbenzyl-sulfiden eine lineare Abhängigkeit zwischen den Logarithmen der Retentionsvolumina und der Anzahl der Kohlenstoffatome. Dieselben Gesetzmässigkeiten fanden wir bei Anwendung anderer unpolarer Phasen, z.B. bei Paraffinöl.

In der Reihe der aliphatischen Dialkylsulfide existiert eine grosse Anzahl isomerer und metamerer Verbindungen. Viele von diesen haben nahe beieinander liegende oder sogar dieselben Siedepunkte. Bei Anwendung nichtpolarer stationärer Phasen konnten Verbindungen wie z.B. Propyl-isopropyl- und Äthyl-*sec.*-butyl-sulfid, Isopropyl-isobutyl- und Äthyl-butyl-sulfid, Isobutyl-*sec.*-butyl- und Propyl-butyl-sulfid (siehe Fig. 1) und andere nicht getrennt werden. Deshalb versuchten wir für diese Verbindungen eine geeignete selektive Phase zu finden. Die von ZLATKIS¹⁰

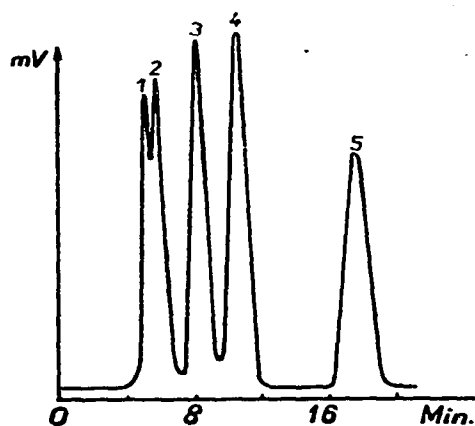


Fig. 1. Trennung isomerer Dialkylsulfide auf Siliconöl bei 100° und 25 ml N_2 /min. (1) Äthyl-isopropyl-; (2) Diisopropyl-, Methyl-isobutyl-, Methyl-*sec.*-butyl-; (3) Propyl-isopropyl-, Äthyl-*sec.*-butyl-; (4) Isopropyl-isobutyl-, Äthyl-butyl-; (5) Isobutyl-*sec.*-butyl-, Propyl-butyl-sulfid.

beschriebene Trennung von isomeren Hexanen unter Anwendung von Chinolin und Isochinolin als stationäre Phasen gab uns die Anregung zur Verwendung heterocyclischer Basen als Trennflüssigkeiten für isomere Thioäther. Um bei höheren Temperaturen arbeiten zu können richteten wir unsere Aufmerksamkeit auf 7;8-Benzochinolin, das einen hohen Siedepunkt und relativ niedrigen Schmelzpunkt aufweist. Wir konnten beobachten, dass bei Anwendung von 7;8-Benzochinolin die

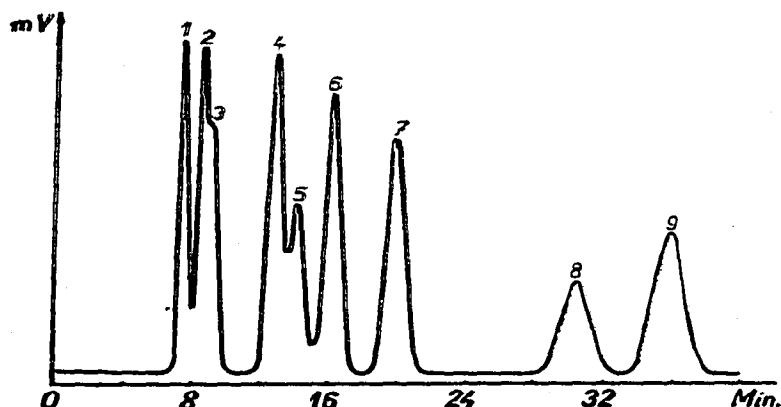


Fig. 2. Trennung eines Gemisches isomerer Dialkylsulfide auf 7;8-Benzochinolin bei 100° und 25 ml N₂/min. (1) Äthyl-isopropyl-; (2) Methyl-isobutyl-; (3) Diisopropyl-, Methyl-sec.-butyl-; (4) Propyl-isopropyl-; (5) Äthyl-sec.-butyl-; (6) Isopropyl-isobutyl-; (7) Äthyl-butyl-; (8) Isobutyl-sec.-butyl-; (9) Propyl-butyl-sulfid.

TABELLE I

RELATIVE RETENTIONSOLUMINA DER DIALKYL-SULFIDE AUF VERSCHIEDENEN
TRENNFLÜSSIGKEITEN

($t = 100^\circ$, 25 ml N₂/min., V_{rel} Benzol = 1.00)

Sulfid	Sdp. °C	A	B	C	D	E
Dimethyl-	38	0.34	—	—	—	—
Methyl-äthyl-	67	0.66	—	—	—	—
Diäthyl-	92	1.17	—	—	—	—
Äthyl-isopropyl-	107	1.62	1.74	1.34	1.53	1.91
Methyl-isobutyl-	113	1.96	2.05	1.58	1.80	2.28
Methyl-sec.-butyl-	113	1.96	2.19	1.70	1.89	2.34
Äthyl-propyl-	118	—	—	—	—	—
Diisopropyl-	120	1.96	2.19	1.58	1.89	—
Propyl-isopropyl-	132	3.08	3.12	2.43	2.96	3.63
Äthyl-isobutyl-	133	3.08	3.45	2.70	3.29	4.02
Äthyl-sec.-butyl-	133	3.08	3.45	2.70	3.29	4.02
Dipropyl-	143	4.35	4.98	3.88	4.64	5.91
Äthyl-butyl-	143	4.35	4.98	3.88	4.64	5.91
Isopropyl-isobutyl-	143	4.35	4.01	3.10	3.96	4.79
Isobutyl-sec.-butyl-	166	8.25	7.75	5.71	7.83	9.51
Propyl-butyl-	167	8.25	9.19	6.94	8.74	11.2
Dibutyl-	182	15.2	—	—	—	—
V_g Benzol		37	46	44	65	39
Separationsfaktor Äthyl-butyl/ Isopropyl-isobutyl-sulfid		1.00	1.24	1.25	1.17	1.23

A = Siliconöl; B = 7;8-Benzochinolin; C = 5;6-Benzochinolin; D = 2,4-Dimethyl-7;8-benzochinolin; E = Phenanthren.

Sulfide mit verzweigten Alkylen von *n*-Alkylsulfiden getrennt werden, wobei erstere kürzere Elutionszeiten haben (Fig. 2). Um die Selektivität dieser Phase zu erklären, versuchten wir auch von 5;6-Benzochinolin, bzw. 2,4-Dimethyl-7;8-benzochinolin Gebrauch zu machen. Diese Phasen zeigten dieselbe Selektivität. Der Separationsfaktor von Äthyl-butyl- und Isopropyl-isobutyl-sulfid war der gleiche auch bei Anwendung von Phenanthren als stationäre Phase (Tabelle I). Aus dieser Tatsache erfolgt, dass bei allen diesen Trennflüssigkeiten die grösste Rolle die Struktur der aromatischen Kerne spielt. Die Trennungselektivität wird also durch sterische Faktoren dirigiert. Aus dem Vergleich der Benzochinoline mit Phenanthren ist ersichtlich, dass der Stickstoff im heterocyklischen Ring keinen Einfluss auf die Trennung ausübt. Durch die Anwesenheit des Stickstoffatoms wird jedoch der Schmelzpunkt erniedrigt und der Siedepunkt erhöht, sodass die Benzochinoline gegenüber Phenanthren als stationäre Phasen bessere Eigenschaften besitzen.

TABELLE II

RELATIVE RETENTIONSOLUMINA DER ALKYL-BENZYL-SULFIDE
(Phase Siliconöl, $t = 170^\circ$, 25 ml N_2 /min, $V_{rel.}$ Naphthalin = 1.00)

Sulfid	Sdb. C°	$V_{rel.}$
Methyl-benzyl-	197-198	0.89
Äthyl-benzyl-	218-220	1.23
Isopropyl-benzyl-	223-224	1.44
Propyl-benzyl-	235	1.81
Butyl-benzyl-	250	2.76
V_θ Naphthalin		1.29

Die Selektivität der Benzochinoline als Trennflüssigkeiten für aliphatische Verbindungen mit verzweigten Alkylen scheint eine allgemeine Eigenschaft zu sein. Ähnliche Wirkung wie bei Sulfiden zeigten sie bei der Trennung der Dialkyläther¹¹.

Für praktische Zwecke sind die 5;6- und 7;8-Benzochinoline am geeignetsten. Das erste kann bei Temperaturen bis 120° benützt werden, der zweite bis 110° ; bei höheren Temperaturen verflüchtigen sie sich schon teilweise.

DANK

Herrn Dr. VEČEŘA danke ich für sein Interesse und Anregung zu dieser Arbeit.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird eine Methode zur gaschromatographischen Trennung von C_1 - C_4 Dialkylsulfiden und C_1 - C_4 Alkylbenzylsulfiden beschrieben. Auf Siliconöl als stationärer Phase werden die Sulfide ihren Siedepunkten nach getrennt, die Anwendung von 5;6- und

7;8-Benzochinolinen ermöglicht die Trennung der Sulfide mit verzweigten Alkylen von Sulfiden mit normaler Kette. Diese Selektivität der Benzochinoline wird diskutiert.

SUMMARY

A method is described for the separation of C_1 - C_4 dialkyl sulphides and C_1 - C_4 alkyl benzyl sulphides by gas chromatography. With silicone oil as the stationary phase, the sulphides are separated according to their boiling points. By using 5;6- and 7;8-benzoquinolines, sulphides with branched alkyl chains can be separated from those with normal chains. This selectivity of the benzoquinolines is discussed.

LITERATUR

- ¹ J. GASPARIČ, M. VEČEŘA AND M. JUREČEK, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 23 (1958) 97.
- ² J. PETRÁNEK, M. VEČEŘA AND M. JUREČEK, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 24 (1959) 3637.
- ³ J. PETRÁNEK AND M. VEČEŘA, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 24 (1959) 718.
- ⁴ D. H. DESTY AND B. H. F. WHYMAN, *Anal. Chem.*, 29 (1957) 320.
- ⁵ H. J. COLEMAN, C. J. THOMPSON, C. C. WARD AND H. T. RALL, *Anal. Chem.*, 30 (1958) 1592.
- ⁶ C. H. AMBERG, *Can. J. Chem.*, 36 (1958) 590.
- ⁷ G. E. GREEN, *Nature*, 180 (1957) 295.
- ⁸ W. J. CLEM AND C. S. HAMILTON, *J. Am. Chem. Soc.*, 62 (1940) 2349.
- ⁹ W. S. JOHNSON AND F. J. MATHEWS, *J. Am. Chem. Soc.*, 66 (1944) 212.
- ¹⁰ A. ZLATKIS, *Anal. Chem.*, 30 (1958) 332.
- ¹¹ J. PETRÁNEK, unveröffentlichte Resultate.

J. Chromatog., 5 (1961) 254-258